

Document.2 (JP-A-S61-95229 Page (3) the last paragraph of the left bottom column)

The depressurized long pathlength cell 7 has a length of about 1 m, wherein laser beam introduced travels back and forth about 100 times by reflection inside the cell and during the process, the intensity of the laser beam is reduced by light absorption of impurities contained in the ultra high-purity gas in the depressurized long pathlength cell 7.

D2

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-095229

(43)Date of publication of application : 14.05.1986

(51)Int.Cl.

G01N 21/27

G01N 21/39

(21)Application number : 59-217070

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1984

(72)Inventor : IPPONMATSU MASAMICHI

MATSUMOTO MASARU

WADA MASAO

HAMADA HIROBUMI

MIYATA TOMOYUKI

NAGASE HIROAKI

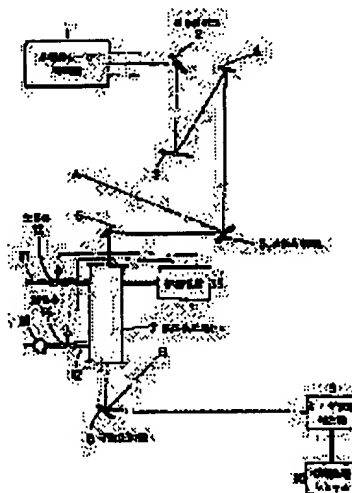
TAKEDA YOSHIO

## (54) MEASUREMENT OF IMPURITIES IN ULTRA-HIGH PURITY GAS

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To measure the concn. of impurities in ultra-high purity gas in a steady state by holding the internal pressure in a vacuum long light path cell, by controlling the flow amount of the ultra-high purity gas to said cell.

**CONSTITUTION:** The laser beam of an infrared region from a semiconductive laser oscillator 1 passes a movable reflective mirror 2 and a grating 3 and only laser beam with a necessary wavelength is incident to a reflective mirror 4 and the light path thereof is changed over to a vacuum long light path cell 7, through which ultra-high purity gas containing impurities flows, by movable mirrors 5, 8. A laser beam detector 9 is reciprocated about 100 times by the reflection in the cell 7 and receives laser beam attenuated by the beam absorption of impurities in the gas to measure the intensity thereof. An information processing system 10 operates the absorbancy due to impurities in the cell 7 from the measured intensity of laser beam to measure the concn. of impurities. A control apparatus 15 controls quantitative values 13, 14 and always adjusts the pressure in the vacuum long light path cell 7 to proper pressure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-95229

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月14日

G 01 N 21/27  
21/39

7458-2G  
7458-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 超高純度ガス中の不純物測定方法

⑯ 特 願 昭59-217070

⑰ 出 願 昭59(1984)10月16日

⑱ 発 明 者	一 本 松 正 道	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑱ 発 明 者	松 本 勝	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑱ 発 明 者	和 田 昌 夫	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑱ 発 明 者	浜 田 博 文	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑱ 発 明 者	宮 田 知 幸	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑱ 発 明 者	長 瀬 博 昭	大阪市東区平野町5丁目1番地	大阪瓦斯株式会社内
⑱ 発 明 者	武 田 良 夫	大阪市東区平野町5丁目1番地	株式会社コールド・エア ー・プロダクツ内
⑲ 出 願 人	大阪瓦斯株式会社	大阪市東区平野町5丁目1番地	
⑳ 代 理 人	弁理士 宮井 暎夫		

明 細 書

1. 発明の名称

超高純度ガス中の不純物測定方法

2. 特許請求の範囲

(1) 減圧長光路セル内にレーザ光線を導入して、この減圧長光路セル内の超高純度ガス中の不純物の吸光により前記レーザ光線の強度を減衰させ、その減衰量に基づいて不純物濃度を測定する方法であって、前記減圧長光路セル内に超高純度ガスを流動させながら前記前記減圧長光路セルに対する超高純度ガスの流量を制御することにより前記減圧長光路セルの内圧を実質的に一定に保持した状態において不純物濃度を測定する超高純度ガス中の不純物測定方法。

(2) 前記減圧長光路セル内に導入するレーザ光線の波長を時間的に変化させる特許請求の範囲第(1)項記載の超高純度ガス中の不純物測定方法。

(3) 前記減圧長光路セルとして複数の減圧長光路セルを用い、これら各減圧長光路セル群に対してレーザ光線の導入を順次的に切換えて不純物濃

度を測定する特許請求の範囲第(1)項記載の超高純度ガス中の不純物測定方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は、半導体製造用ガス (SiH<sub>4</sub> (シラン)、PH<sub>3</sub> (ホスフィン)、NH<sub>3</sub> など)、半導体雰囲気ガスなどの超高純度ガス中の不純物の濃度を測定する方法に関するものである。

従来の技術

従来の超高純度ガス中の不純物測定方法としては、ガスクロマトグラフィ (GC) やガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC-MS) などを用いる方法がある。

また、近時、米国のスペクトラ・フィジックス社のモデル SP 5000 赤外分光光度計が市販されている。この赤外分光光度計は、赤外半導体レーザと超高純度ガスを封入する減圧長光路セルを備えたもので、約 1 m の長さの減圧長光路セル内にレーザ光線を導入し、減圧長光路セル内でレーザ光線を反射によって 100 回程度往復させ、その間に

減圧長光路セルの超高純度ガス中の不純物の吸光によりレーザ光線の強度を減衰させ、その減衰量に基づいて不純物濃度を測定するものである。

発明が解決しようとする問題点

上記のガスクロマトグラフィ(GC)やガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-MS)などを用いる方法には、つぎのような問題があった。

① 1回の測定に10~30分もの長い時間がかかり、しかも、連続測定ができない。

②  $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $PH_3$  (ホスフィン)などの強吸着性の物質の場合は、分析装置の内壁やカラムに付着しやすく、測定誤差が大きすぎて實際上、測定ができない。

③  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ などの場合には、検出限界が100~10ppb (1ppb =  $10^{-9}$ ) レベルとかなり大きい。つまり、高精度な測定ができない。

④ 前記①に関連して、測定値1ポイント当たりの測定費用が高い。

また、上記のモデルSP5000赤外分光光度計は、

減衰させ、その減衰量に基づいて不純物濃度を測定する方法であって、前記減圧長光路セル内に超高純度ガスを流動させながら前記前記減圧長光路セルに対する超高純度ガスの流量を制御することにより前記減圧長光路セルの内圧を実質的に一定に保持した状態において不純物濃度を測定するものである。

作用

この発明の上記構成によれば、つぎの作用がある。

(a) 減圧長光路セルに対する超高純度ガスの流量を制御することにより前記減圧長光路セルの内圧を実質的に一定に保持し、定常状態において超高純度ガス中の不純物濃度を測定するから、封入パッチ式の場合(モデルSP5000赤外分光光度計)と同様な状態を現出することができる。したがって、減圧長光路セル内に超高純度ガスを流動させながら連続的に不純物濃度の測定を行うことができる。つまり、セル内壁や配管への微量不純物の吸着の影響を受けることなく、連続的に不純物濃

減圧長光路セル内に超高純度ガスを封入した状態で測定するパッチ式のものであって、連続測定ができないばかりか、セル内壁などへの吸着によって、測定しようとする不純物成分(特に $H_2O$ )の濃度が変化するという欠点を有していた。

発明の目的

この発明の目的は、上記の問題点の解決を図り、連続的に測定できるとともに、その測定精度がきわめて高い超高純度ガス中の不純物測定方法の提供、および上記機能に加えて、複数点での並行測定が同時的に行える超高純度ガス中の不純物測定方法を提供することである。

問題点を解決するための手段

この発明が上記問題点を解決するために講じた技術的手段(発明の構成)は、つぎのとおりである。

すなわち、この発明の超高純度ガス中の不純物測定方法は、減圧長光路セル内にレーザ光線を導入して、この減圧長光路セル内の超高純度ガス中の不純物の吸光により前記レーザ光線の強度を減

度の測定を行うことができる。

すなわち、測定の精度および効率を飛躍的に向上することができる。

(b) GCやGC-MSなどに比べて、

①' レーザ光線と減圧長光路セルを用いた測定方法であるため、1回の測定時間が短縮され、かつ連続測定が可能である。

②' 超高純度ガスを連続的に流動させながらの測定であるため、 $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $PH_3$  (ホスフィン)などの強吸着性の物質の測定も可能である。

③' 上記①'と同様の理由により、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ などの場合には、検出限界を約1ppb以下のレベルにすることができる。つまり、高精度な測定が可能となる。

④' 連続測定が可能であるため、測定値1ポイント当たりの測定費用が安くなる。

有効な実施態様

この発明の有効な実施態様として、つぎのものを挙げることができる。

すなわち、上記発明の構成において、前記減圧長光路セルとして複数の減圧長光路セルを用い、これら各減圧長光路セル群に対してレーザ光線の導入を順次的に切換えて不純物濃度を測定する方法である。

#### 実施態様の作用

上記の実施態様の構成によれば、つぎの作用がある。

減圧長光路セルとして複数の減圧長光路セルを用い、これら各減圧長光路セル群に対してレーザ光線の導入を順次的に切換えるようにしてあるため、単一の減圧長光路セルしか測定対象とできなかったモデルSP5000赤外分光光度計に比べて、測定対象としての減圧長光路セルが多く、その分測定の倍率をさらに向上することができる。

#### 実施例

超高純度ガス中の不純物測定方法に使用する装置の一例を第1図に示す。この第1図に示す装置は、この発明の実施例の超高純度ガス中の不純物測定方法に用いるものである。

とにより、レーザ光の波長を調整するものである。

可動反射鏡2は、波長を調整するレーザ光線の選択をするものであり、必要波長のレーザ光線のみを反射鏡4に入光するように構成されている。

グレーティング3は、目的以外の発振波長のレーザ光をカットするものである。

測定点切換え用の可動反射鏡5、8は、1つの減圧長光路セル7における測定が終了したのち、直ちにつぎの減圧長光路セル7に対してレーザ光線を入光・受光するように情報処理システム10によってコントロールされる。直線矢印Aは、別の減圧長光路セル7の入光反射鏡6に至る光路、直線矢印Bはその別の減圧長光路セル7から測定点切換え用の可動反射鏡8への入光の光路をそれぞれ示す。

減圧長光路セル7は、長さが約1mで、導入したレーザ光線を、その内部において反射によって100回程度往復させ、その間に減圧長光路セル7内の超高純度ガス中の不純物の吸光によりレーザ光線の強度を減衰させるものである。

図において、1は半導体レーザ発振器、2は光線切換え用の可動反射鏡、3はグレーティング(回折格子)、4は反射鏡、5は測定点切換え用の可動反射鏡、6は入光反射鏡、7は減圧長光路セル、8は測定点切換え用の可動反射鏡、9はレーザ光線検出器、10は情報処理システム、11は減圧長光路セル7に対する超高純度ガス導入管、12は減圧長光路セル7からの超高純度ガス排出管、13は導入管11に接続した定置弁(マスフローコントローラ)、14は排出管12に接続した排気弁、15は減圧長光路セル7の内圧計測兼流量制御のための制御装置、16は真空ポンプである。

減圧長光路セル7は、1つだけが図示されているが、実際には複数の減圧長光路セル7が並設されている。このセル7には、モデルSP5000赤外分光光度計のセルを用いている。

半導体レーザ発振器1は、赤外領域のレーザ光線を入射しながら照射するものであり、また、半導体レーザ素子へ印加する電圧を変化すること

減圧長光路セル7内には、不純物を含んだ超高純度ガスが流動される。

検出器9は、減圧長光路セル7内で減衰されたレーザ光線を入光してその強度を計測するものである。

情報処理システム10は、検出器9によって計測されたレーザ光の強度から、減圧長光路セル7内における不純物による吸光度を演算して、不純物濃度を測定するものである。

制御装置15は、定置弁13および排気弁14をコントロールして、減圧長光路セル7内の圧力を常時約、0.01~1.0 Torr. の範囲内の適当な圧力に調整する。

半導体レーザ発振器1から検出器9に至るまでの光路を、N<sub>2</sub>、Arなどの不活性ガスで満たしておくことが望ましい。

この装置を用いた超高純度ガス中の不純物測定方法によれば、

(1) 従来のGC-MSに比べると、ガス成分によって少し異なるが、約10倍の検出感度をもつ

第1表

対象不純物	使用波長 $\text{cm}^{-1}$	検出限界
CO	2175.284 $\pm$ 5	0.3 ppb
CO <sub>2</sub>	2335.923 $\pm$ 5	0.03ppb
H <sub>2</sub> O	1684.840 $\pm$ 5	0.3 ppb
CH <sub>4</sub>	3016.565 $\pm$ 5	0.6 ppb

表中で、 $\pm 5$ は、この範囲でレーザ光線をスキャンすることを表す。結果は、各減圧長光路セル7、7内に導入するレーザ光線の波長を時間的に変化させて測定したものである。

この表から明らかなように、検出限界が、従来のGC-MSの100~10 ppbに比べて、約20倍も高くなっている。また、測定時間も従来の30分と比べて圧倒的に短いただの8秒で済む。

セル内圧力を10 Torr. としてあるのは、プレッシャー・ブロードニング（圧力が高くなると、スペクトル線の幅が広がる現象）を避け、シャープなスペクトル線を得ることにより、プレッシャー・ブロードニングを受けたセル以外の光路中に

とともに、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>などの強吸着成分についても、高精度に測定することができる。

(5) 1測定点、1不純物成分の測定に要する時間は、約1秒以下であり、多数の測定点を連続的かつ高速度に測定することができる。

#### 具体的実施例(1)

(対象ガス) 超高純度N<sub>2</sub> (ほぼ 100%)

超高純度Ar (ほぼ 100%)

(対象不純物) CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>

(測定時間) 1秒/1成分

(セル内圧力) 10 Torr.

(S/N比) 1.

超高純度N<sub>2</sub>ガスを第1の減圧長光路セル7に流動させ、超高純度Arガスを第2の減圧長光路セル7に流動させて測定を行ったところ、第1表に示す結果を得た。N<sub>2</sub>とArとについての4成分の測定に要する合計時間は、約8秒である。

また、結果は、N<sub>2</sub>とArとで全く同一であった。(以下余白)

ある不純物の吸収と区別するためである。

10 Torr. 程度であると、非常にシャープなスペクトルが得られ、セル以外の光路中の不純物に起因する吸収と区別することができた。

#### 具体的実施例(2)

(対象ガス) 超高純度NH<sub>3</sub> (ほぼ 100%)

超高純度PH<sub>3</sub> (ほぼ 100%)

(対象不純物) H<sub>2</sub>O

(測定時間) 1秒/1成分

(セル内圧力) 10 Torr.

(S/N比) 1

上例と同様にセル内圧力を10 Torr. としてあるので、プレッシャー・ブロードニングを避け、シャープなスペクトル線を得ることができ、プレッシャー・ブロードニングを受けたセル以外の光路中にある不純物の吸収と区別することができる。すなわち、非常にシャープなスペクトルが得られ、セル以外の光路中の不純物に起因する吸収と区別することができた。

超高純度NH<sub>3</sub>ガスを第1の減圧長光路セル7

に流動させ、超高純度PH<sub>3</sub>ガスを第2の減圧長光路セル7に流動させて測定を行ったところ、第2表に示す結果を得た。NH<sub>3</sub>とPH<sub>3</sub>とについての1成分の測定に要する合計時間は、約2秒である。

第2表

	対象不純物	使用波長 $\text{cm}^{-1}$	検出限界
NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	1684.840 $\pm$ 5	4 ppb
PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	1684.8409999	2 ppb

この場合は、従来、通常の方法では不可能であったものが測定可能となった。

なお、他の実施例として、上記実施例において、減圧長光路セル7を単一化し、かつ測定点切換え用の可動反射鏡5、8を普通の反射鏡に交換した装置を用いる方法を挙げることができる。

#### 発明の効果

この発明によれば、つぎの効果がある。

(a) 減圧長光路セルに対する超高純度ガスの流量を制御することにより前記減圧長光路セルの内

圧を実質的に一定に保持し、定常状態において超高純度ガス中の不純物濃度を測定するから、セル内壁や配管への微量不純物の吸着の影響を受けることなく、連続的に不純物濃度の測定を行うことができる。

すなわち、測定の精度および能率を飛躍的に向上することができる。

④ CCやGC-MSなどに比べて、  
⑤ レーザ光線と減圧長光路セルを用いた測定方法であるため、1回の測定時間が短縮され、かつ連続測定が可能である。

⑥ 超高純度ガスを連続的に流動させながらの測定であるため、 $H_2O$ 、 $NH_3$ 、 $PH_3$ （ホスフィン）などの強吸着性の物質の測定も可能である。

⑦ 上記⑥と同様の理由により、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ などの場合には、検出限界を約1ppb以下のレベルにすることができる。つまり、高精度な測定が可能となる。

⑧ 連続測定が可能であるため、測定値1ボイ

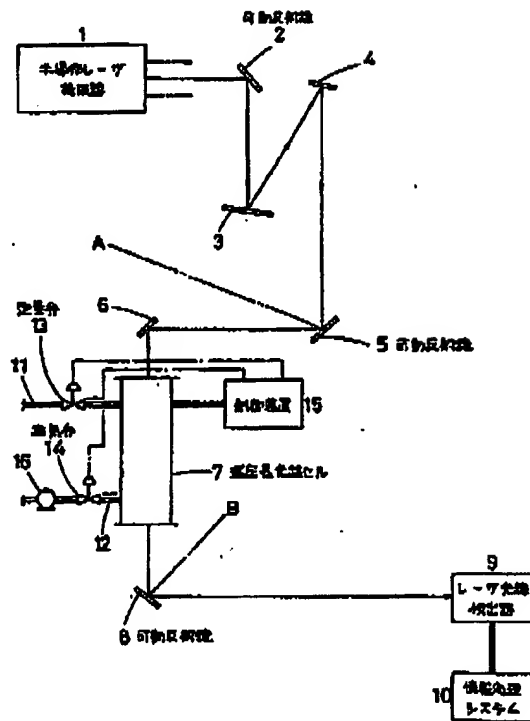
ント当たりの測定費用が安くなる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の超高純度ガス中の不純物測定方法の一実施例に使用する測定装置の概略構成図である。

1…半導体レーザ発振器、2…可動反射鏡、5…可動反射鏡、7…減圧長光路セル、8…可動反射鏡、9…レーザ光線検出器、10…情報処理システム、11…気体弁、12…気体弁、13…気体弁、14…排気弁、15…制御装置

代理人 弁理士 宮 井 英 夫



第1図